Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 36, 1. 2025. (29-48)



Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir



Iron&Steel Society of Iran

Study the Phase Changes and Formation Conditions of the Sodium Aluminate Phase in the Alkaline Roasting Process of the Bauxite under Mechanical Milling and Heating Conditions

Research Article

Omid Nouri Kohani[1], Nader Setoudeh[2], Raziye Hayati[3]

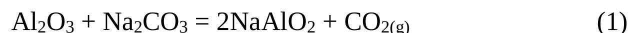
DOI: 10.22067/jmme.2025.90200.1166

1- Introduction

Red mud is one of most important solid residues in the Bayer process.Due to its harmful characteristics, many research works have been done to use other processes for extraction of high iron grade of the bauxite sample. Sodium carbonate (Na_2CO_3, soda ash) is one of the important materials to convert the aluminum oxide of the bauxite sample to a water-soluble phase such as sodium aluminate ($NaAlO_2$) using an alkaline roasting process. The endothermicreaction between Al_2O_3 and Na_2CO_3in the alkaline roasting process is thermodynamically feasible at temperatures higher than 800 ºC (reaction (1)). Accordingly, the aims of this research are to study the phase changes and formation of the sodium aluminate phase ($NaAlO_2$) via alkaline roasting process of the bauxite with Na_2CO_3 in the milled and heated samples. The bauxite sample with boehmite mineral has been prepared from the sources of the Kohgiluyeh and Boyer-Ahmad province.In this research, the STA analysis has been done on the crushed bauxite sample andthe bauxite-Na_2CO_3 mixtures. The phase changes of the as-milled and heated samples have been studied using XRD (Cu-radiation) graphsin alkaline roasting process.Thermodynamics assessments have been also done using HSC software and the microstructural evaluationshave been studied by SEM.

2- Experimental

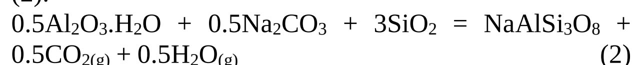
After preparing and crushing the bauxite sample, the mixtures of Bauxite-Na_2CO_3 were prepared based on the reaction (1). Bauxite sample contains 58.15% Al_2O_3as the main phase,while hematite (Fe_2O_3) and silicon oxide (SiO_2) are its major impurities. XRD analysis showed that boehmite phase is the prevail aluminum mineral in the bauxite sample. Mechanical milling processes were done using a planetary ball mill (stainless steel cup and balls) with a BPR of 40:1 at different milling times (15minutes, 2, and 5 hours). STA analysis was done with heating rate of 20 ºC/min under the air atmosphere. The heating of the 2 h milled mixtures were undertaken at different temperatures (600-1000 ºC) for one hour under air atmosphere. The leaching process was done for some of the heated samples using caustic soda solution (NaOH, 0.1M) at 80 ºC for one hour, then the solid residues of the leaching was dried at 70 ºC in an oven for 24 hours. The chemical analysis of the bauxite was undertaken using XRF and ICP-OES methods, also the iron analysis of the leached solution was determined usingAAS method.



$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_{2(g)} \qquad (1)$$

3- Results and discussion

By increasing milling time to 5 hours (Figure 1), the relative intensities of the boehmite peaks are decreased and the peak broadening is observed as a significant effect in the milled samples. The major peaks of hematite at ~33.5 and 35.8° are also observed after 5 hours milling. Furthermore, the signs of albite phase ($NaAlSi_3O_8$) are observed in the 2 h milled mixture (Figure 1).The formation of this phase seems to be occurred via reaction (2).



$$0.5Al_2O_3.H_2O + 0.5Na_2CO_3 + 3SiO_2 = NaAlSi_3O_8 + 0.5CO_{2(g)} + 0.5H_2O_{(g)} \qquad (2)$$

Figure 2 shows the results of TGAgraph of the STA analysis for bauxite sample and bauxite-Na_2CO_3 mixtures. The mass loss of the bauxite sample after heating at 900 ºC is about 13%, and the mass losses for bauxite-Na_2CO_3 mixtures after heating at 900ºCare in the range of 27-30% (Figure 2). Sodium aluminate ($NaAlO_2$) can be formed via reaction (3) due to alkaline roasting process after heating the 2 h milled mixture of bauxite-Na_2CO_3. The theoretical mass loss for reaction (3) is ~27.5% which is in the range of mass losses of bauxite-Na_2CO_3 samples in Figure 2.

*Manuscript received November 9, 2024, Revised December 14, 2024, Accepted March 12, 2025.

[1] B.Sc. Graduated, Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran .

[2] Corresponding author Associate Professor, Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran. **Email**: nsetoudeh@yu.ac.ir

[3]Assistant Professor, Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran



$$Al_2O_3.H_2O+Na_2CO_3=2NaAlO_2+CO_{2(g)}+H_2O_{(g)} \quad (3)$$

Figure 3 shows the XRD patterns of the 2 h milled mixtures after heating at different temperature. The major sings of boehmite phase have been disappeared after heating at 600 ºC whilst the sings of new phases such as $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ have been detected by increasing the temperature. Figure 4 shows the XRD patterns of the 2 h milled bauxite-Na_2CO_3 mixture, the heated mixture at 900 ºC, and the XRD pattern of the solid residues after leaching with caustic soda solution (NaOH, 0.1M). The major peaks of $NaAlO_2$ phase at ~21, 34.6 and 35º have been disappeared in the solid residues after leaching with caustic soda. The absence of this phase in the XRD patterns confirms the solubility of $NaAlO_2$ phase after leaching in the caustic soda solution.

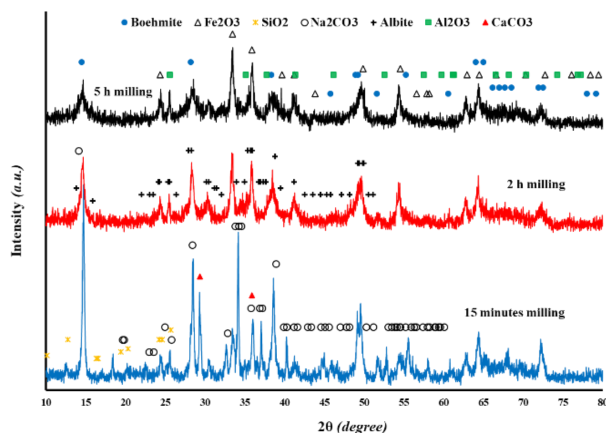


Figure 1: XRD patterns of the as-milled bauxite-Na_2CO_3 mixtures.

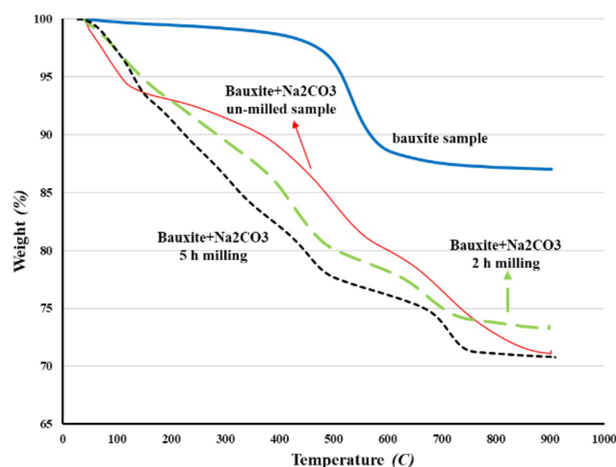


Figure 2: TGA graph curves for bauxite and bauxite-Na_2CO_3 mixtures.

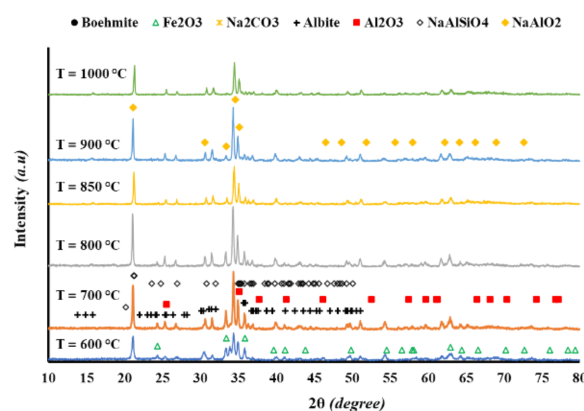


Figure 3: XRD patterns of 2 h milled mixtures of bauxite-Na_2CO_3 after heating in the air atmosphere for one hour.

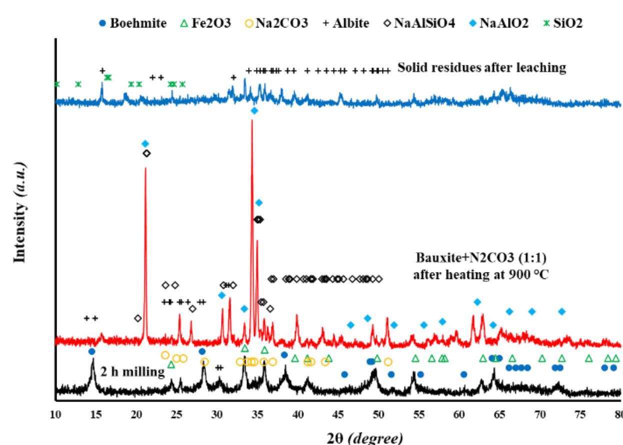


Figure 4: XRD patterns of the 2 h milled bauxite-Na_2CO_3 mixture, heated mixture at 900 ºC, and the solid residues of the leaching.

4- Conclusions

The mass loss of the bauxite samples based on the TGA results was about 13% which could be due to the dehydration reaction (calcination) of the boehmite mineral at temperature of ~538 ºC. The mass losses for bauxite-Na_2CO_3 mixtures due to alkaline roasting reactions were in the range of 27-30%. The phase changes of the milled samples, heated samples and the solid residues after leaching process have been studied by XRD graphs and SEM micrographs in this research. The signs of the albite phase were also observed in the mechanically milled samples, moreover,the signs of $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ phases were detected in the heated samples of the alkaline roasting process at 900 ºC.However, the traces of the $NaAlO_2$phase were not observed in the solid residuals of the leaching process. The results of this work indicated that it is possible to convert the aluminum oxide of the bauxite sample to a soluble phase (i.e., $NaAlO_2$) using an alkaline roasting process with addition of Na_2CO_3 as an alkaline phase. The iron oxides (iron compounds) of the bauxite sample are not dissolved in the caustic solution after leaching the solid residues of an alkaline roasting of bauxite with Na_2CO_3.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۶، ۱، ۱۴۰۴، (۲۹-۴۸)



مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

مطالعه تغییرات فاز و شرایط تشکیل فاز آلومینات سدیم در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت در شرایط آسیاکاری مکانیکی و گرمایش*

مقاله پژوهشی

امید نوری کوهانی [۱] نادر ستوده [۲]  راضیه حیاتی [۳]

DOI: 10.22067/jmme.2025.90200.1166

چکیده *آسیاکاری مکانیکی مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم با آسیای سیاره‌ای در زمانهای گوناگون (۱۵ دقیقه،۲و۵ ساعت)انجام شد. آزمونهای STA در اتمسفر هوا با نرخ گرمایش۲۰ درجه در دقیقه تا دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. کاهش جرم نمونه بوکسیت حدود۱۳٪ و برای مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم در محدوده۳۰-۲۷٪ بدست آمد. گرمایش همدما در اتسمفر هوا، زمان یک ساعت و دماهای گوناگون انجام شد. لیچینگ نمونه‌های پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد با محلول سودسوزآور (NaOH, 0.1M) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت برای انحلال فاز آلومینات سدیم انجام شد. نشانه‌های آلبیت،بوهمیت و هماتیت در الگوهای XRD مخلوط پس از آسیاکاری مشاهده شدند‌اما در محصولات پس ازگرمایش، فازهای‌آلومینات سدیم و سیلیکات سدیم‌آلومینیم شناسایی شدند. با افزایش دما و یا مقدار کربنات سدیم، نشانه‌های آلومیناتسدیم در محصولات پس از گرمایش غالب بود. فازهای آلبیت و هماتیت در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ شناسایی شدند. تغییرات فازها نیز در ریزساختارهای میکروسکوپی نمونه‌های پس از گرمایش و لیچینگ، ارزیابی شدند.*

واژه های کلیدی آسیاکاری مکانیکی، اکسیدآلومینیم، بوهمیت،تشویه قلیایی، آلومینات سدیم.

Study the Phase Changes and Formation conditions of the sodium aluminate phase in the Alkaline Roasting Process of the Bauxite under Mechanical Milling and Heating Conditions

Omid Nouri Kohani   Nader Setoudeh   Raziye Hayati

Abstract *Mechanical milling for mixtures of Bauxite-Na_2CO_3 were done at different times (15 minutes, 2 and 5 h). STA analysis was undertaken with heating rate of 20 ºC/min up to 900 ºC under air atmosphere. Themass loss of bauxite was ~%13 and for bauxite-Na_2CO_3 mixtures was in the range of 27-30%. The isothermal heating was done at different temperatures for one hour under air atmosphere. To dissolve the sodium aluminate, leaching of the heated samples at 900 ºC was undertaken at temperature of 80 ºC for one hour with caustic soda solution (NaOH, 0.1M). The signs of the albite, boehmite and hematite were observed in XRD patterns of the milled samples, however, sodium aluminate and sodium aluminum silicate phases were detected in the heated samples. With increasing temperature and/or amount of sodium carbonate, the signs of the sodium aluminate were the prevailed phase in the products of the heated sample. Albite and hematite phases were detected in the solid residues of the leaching. The phase changes were studied in the microstructures of the samples after heating and leaching.*

Keywords Alkaline roasting, Aluminum oxide, Boehmite, Mechanical milling, Sodium aluminate.

*تاریخدریافتمقاله ۱۴۰۳/۸/۱۹ و تاریخپذیرش آن ۱۴۰۳/۱۲/۲۲ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته کارشناسی، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران .

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

(۳) استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران.

Email: nsetoudeh@yu.ac.ir

مقدمه

بوکسیت یکی از مهمترین منابع معدنی تامین کننده اکسیدآلومینیم و فلز آلومینیم است. بوکسیت شامل یکی از مینرال‌های ژیپسایت، دیاسپور، بوهمیت و یا مخلوط ی از آنها است. این مینرال‌ها از جمله اکسیدهای آب‌دار آلومینیم هستند که ژیپسایت با فرمول شیمیایی $Al(OH)_3$ دارای سه مولکول آب، دیاسپور با فرمول α-AlO(OH)و بوهمیت با فرمول-γAlO(OH)از جمله اکسیدهای آلومینیم با تک مولکول آب هستند. تفاوت مینرال‌های دیاسپور و بوهمیت در ساختار بلوری آنها است که این تفاوت در سختی موس آنهاتاثیرمی‌گذارد وسختی موس مینرال بوهمیت کمتر از دیاسپور است[1-6]. بر اساس شرایط زمین‌شناسی، بوکسیت شامل ناخالصیهای دیگری از جمله اکسیدهای آهن به‌صورت کانیهایی مانند گوتیت و یا هماتیت، همچنین سیلیس، کائولینیت، آناتاز و ایلمنیت است[2,3].

یکی از قدیمی‌ترین و در عین حال مهمترین روش برای تهیه اکسیدآلومینیم با خلوص مناسب از منابع بوکسیتی، روش بایر است [2,3]. روش بایر مشکلات زیادی از جمله مصرف بالای سودسوزآور، استفاده از اتوکلاو در شرایط فشار بالا و مشکلات مرتبط به ترکیب شیمیایی و ناخالصی‌های همراه بوکسیت دارد. یکی از مهمترین مشکلات روش بایر، تولید پسماندگل قرمز به عنوان یک باطله بسیار مهم است. گل قرمز شامل اکسیدهای آهن، اکسیدسیلیسیم (سیلیس) و سایر ترکیبات اکسیدی است که امکان انحلال در فرایند بایر را ندارند و عمدتا به صورت ناخالصی در گل قرمز جمع می‌شوند. به‌دلیل ترکیب شیمیایی و خاصیت قلیایی گلقرمز و مشکلات مرتبط بهانباشت و نگهداری آن، پسماند گل قرمز یکی از مشکلات اساسی برایمحیط زیست است[2]. به‌دلیل ناخالصی‌های موجود در نمونه بوکسیت از جمله اکسیدهای آهن و مشکلاتی که این ناخالصی‌ها در فرایند بایر ایجاد می‌کنند، از روشهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی گوناگونی برای آهن‌زدایی و کاهش آهن محتوی بوکسیت به خصوص در نمونه‌های بوکسیت با عیار بالای آهن، استفاده شده است. با توجه به مشکلات روش بایر و علیرغم روشهای متعدد که برای آهن‌زدایی از نمونه بوکسیت معرفی شده است، به دلیل مصرف زیاد مواد شیمیایی، اتلاف آلومینیم محتوی بوکسیتدر برخی از روشها، مصرف زیاد انرژی و یا تشکیل فازهای مزاحم مانند فاز هرسینیت ($FeAl_2O_4$)در فرایندهای پیرومتالورژی، این فرایندها به صورت صنعتی و یا در مقیاس بزرگ، قابل استفاده نیستند[7-16].

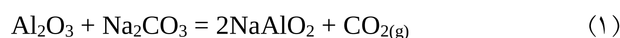
همواره مطالعاتی در مورد استفاده از روشهای جایگزین فرایند بایر برای فراوری بوکسیت و تولید اکسیدآلومینیم مطرح بوده است. استفاده از روش تشویه قلیایی با افزودن ترکیباب قلیایی ارزان قیمت مانند کربنات‌سدیم (Na_2CO_3) به منابع بوکسیت برای تبدیل آلومینیم محتوی بوکسیت به فاز آلومینات سدیم ($NaAlO_2$) که ترکیبی قابل حل در آب و یا محلول‌های قلیایی است، از جمله روشهای جایگزین است. مسئله مهم در روش تشویه قلیایی بوکسیت، ارزیابی تغییرات فاز و چگونگی تشکیل فاز آلومینات سدیم است.نکات مهمی در مورداستفاده از روش گرمایش مایکروویو برای استخراج آلومینیم از منابع دیاسپوری بوکسیت با ماده سودسوزآور (NaOH) به عنوان یک عامل قلیایی، تاثیر تشویه میکروویو بر استخراج آلومینیم از مخلوط منابع بوکسیت دیاسپوری-کربنات سدیم-هیدروکسیدکلسیم و یا استفاده از روش تشویه احیایی میکروویو با افزودن ماده قلیایی کربنات‌سدیم به منظور جلوگیری از تشکیل فاز هرسینیت و تبدیل آلومینا (اکسیدآلومینیم) به فاز قابل حل آلومینات سدیم در محیط قلیایی،در منابع اشاره شده است[17-19]. مطالعاتی در زمینه فرایند تف‌جوشی با سودا به منظور بازیابی آلومینیم برای باقی‌مانده منابع بوکسیتی با استفاده از کربنات‌سدیم انجام شده است که در اثر این فرایند آلومینیم محتوی نمونه بوکسیت به یک ترکیب قابل حل در محلول‌های ملایم قلیایی تبدیل می‌شود[19-21].

مطالعاتی در رابطه با استخراج آلومینیم از منابع کم عیار بوکسیت (شیل) با استفاده از فرایند تف‌جوشی سودا-آهک در ایران انجام شد. نتایج پژوهشها نشان داد فرایند تف‌جوشی با مخلوط قلیایی سودا-آهک در دمای ۱۱۵۰درجه سانتیگراد و به‌دنبال آن لیچینگ قلیایی محصولات در دمای ۹۰ درجه

سانتیگراد، می‌تواند برای عمل‌آوری بوکسیت‌های کم عیار مناسب باشد[22]. در پژوهشی دیگر، استحصال آلومینا از خاک‌های کم عیار بوکسیتی منابع سمیرم با استفاده از روش تف‌جوشی آهک-سودا انجام شده است. نتایج این پژوهش نشان داد در اثر تف‌جوشی در دمای ۱۲۵۰درجه سانتیگراد، زمان ۸۰دقیقه و در نهایت لیچینگ محصول پس از گرمایش با کربنات سدیم، هیدروکسیدآلومینیم ($Al(OH)_3$) رسوب داده می‌شود[23]. در این رابطه باید به پژوهشی در رابطه با استخراج آلومینا و سیلیس از منابع بوکسیتی با مقدار سیلیس زیاد به‌روش تف‌جوشی با ماده قلیایی کربنات‌سدیم و به دنبال آن لیچینگ با آب و اسیدسولفوریک اشاره کرد[24]. پژوهش دیگری در رابطه با تکلیس بوکسیت دیاسپوری با کربنات سدیم در محدوده دمایی۴۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد انجام و تغییرات فارها ارزیابی شده است. نتایج این پژوهش نشان داد مینرال‌های حاوی آلومینیم در بوکسیت دیاسپوری پس از تکلیس با کربنات سدیم در محدوده دمایی۷۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به فازی مانند ($Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$)تبدیل می‌شوند. افزایش دمای تکلیس در بازه دمایی۷۰۰-۱۰۰۰درجه سانتیگراد و یا افزایش مقدار کربنات‌سدیم منجر به تغییراتی دراین فاز و تبدیل آن به فازهایی مانند ($NaAlO_2$) و (Na_2SiO_3) می‌شود[25]. مطالعاتی نیز در رابطه با مکانیزم تغییر فاز و تجزیه حرارتی مخلوط کائولینیت-کربنات‌سدیم انجام شده و نتایج نشان دادواکنشهای حالت جامد بین کائولینیت و کربنات سدیم در محدوده دمایی۳۰۰-۸۵۰درجه سانتیگراد رخ می‌دهد [26].

کربنات‌سدیم (خاکسترسودا) به عنوان یک ماده قلیایی بسیار مهم برای تبدیل اکسیدآلومینیم محتوی بوکسیت و یا مینرال‌های دارای آلومینیم به آلومینات‌سدیم در روش تشویه قلیاییبه شمار می‌رود. از دیدگاه تاریخی، فرایند تف‌جوشی با سودا (کربنات‌سدیم) و یا تف‌جوشی با مخلوط آهک-سودا از کارهای لوییس لوشاتلیه در سال ۱۸۵۵ آغاز شده است که برای تهیه هیدروکسیدآلومینیم($Al(OH)_3$) به‌روش فرایند تف‌جوشی بوکسیت با سودادردمای حدود ۱۰۰۰درجه سانتیگراد،منجر به تشکیل ترکیبات قابل حل در آب مانند فاز آلومینات سدیم شد. با تکلیس محصول هیدروکسیدآلومینم تولیدی، می‌توان به اکسیدآلومینیم رسید[21].

از نظر ترمودینامیکی ، تشکیل آلومینات‌سدیم از واکنش بین اکسیدآلومینیم با کربنات سدیم بر اساس واکنش (۱) در دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است. واکنش (۱) به‌شدت گرماگیر است و در صورت رخداد، مقدار کاهش جرم تئوری واکنش به‌دلیل آزاد شدن گاز دی اکسیدکربن، در حدود۲۱/۲٪ است[27]. واکنش (۱)، واکنش اصلی تشویه قلیاییبا ماده قلیایی کربنات سدیم برای تبدیل اکسیدآلومینیم به آلومینات‌سدیم به‌شمار می‌رود. البته کربنات سدیم یک ماده جاذب گوگرد است و در واکنشهای احیا کربوترمی سولفیدها، استفاده شده است. در این زمینه می‌توان به پژوهش احیا کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم به عنوان یک ماده جاذب گوگرد و ارزیابی سینتیک واکنش در شرایط فعال‌سازی مکانیکی اشاره کرد [28].



$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_{2(g)} \qquad (۱)$$

علیرغم پژوهش‌های پیشین که نتایج برخی از آنها در این نوشتار به اختصار بیان شد، هنوز ابهاماتی در رابطه با تغییرات فازهادر فرایند تشویه قلیایی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم وجود دارد. از طرف دیگر، گزارش دقیقی در رابطه با امکان‌سنجی تشکیل آلومینات سدیم از نمونه‌های بوکسیت استان کهگیلویه و بویراحمد(معدن مندون) با استفاده از فرایند تشویه قلیاییدر دسترس نیست. در این مقاله، تشویه قلیایی بوکسیت-کربنات سدیم برای مخلوط پس از آسیاکاری انجام شده است و با استفاده از آزمونهای گرماسنجی همزمان(STA)، رفتار مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس ازآسیاکاری ارزیابی سپس با استفاده ازالگوهای(XRD)،تغییرات فازها و تشکیل آلومینات سدیم در شرایط گرمایش همدما درمخلوط‌های پس از آسیاکاری مطالعه شده است. با استفاده از نرم افزار (HSC)، محاسبات ترمودینامیکی تشکیل فازها به خصوص آلومینات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم انجام شده است. امکان سنجی انحلال فاز آلومینات سدیم به روش لیچینگ با محلول سودسوزآورو ارزیابی‌های میکروسکوپی(SEM) ریزساختارهااز دیگر نتایج این مقاله است.

مواد و روش تحقیق

پس از تهیه نمونه بوکسیت از اداره صنایع و معادن استان کهگیلویه و بویراحمد، فرایند خردایش در یک دستگاه سنگ شکن فکی انجام شد. ذرات خرد شده درون آسیای گلوله‌ای تامبلر با محفظه و گلوله‌هایی از جنس چینی سرامیکی ریخته و به مدت ۲ ساعت فرایند خردایش ثانویه انجام شد. پس از پایان فرایند خردایش، ذرات بوکسیت از یکالک مش۳۰ عبور داده شد. کربنات سدیم مورد مصرف از نوع مرک (Na_2CO_3, Merck) با خلوص ۹۹٪ بود. با آنالیز شیمیایی نمونه بوکسیت، ترکیب شیمیایی و درصد آهن کل و آهن دو ظرفیتی آن تعیین شد. نتایج آنالیز(XRF) در جدول (۱) نشان می‌دهداکسیدآلومینیم محتوی نمونه بوکسیت در حدود ۵۸٪ است همچنین اکسیدآهندر حدود۱۵/۴٪و اکسیدسیلیسیم (سیلیس)در حدود ۸/۵٪است. نمونه بوکسیت مورد مصرف در حدود ۱۳/۸۴درصد اتلاف‌حرارتی (L.O.I) دارد. آنالیز شیمیایی به روشهای(ICP-OES) و (Auto titrator)در مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی-تهران، مقدار آهن کل نمونه بوکسیت را به‌ترتیب در حدود ۱۰/۹۶٪ و ۱۲/۳۷٪ گزارش کردند. همچنین مقدار آهن دو ظرفیتی در نمونه بوکسیت کمتر از ۱٪ بدست آمد. دلایل تفاوت مقدار آهن محتوی نمونه بوکسیت در روشهای گوناگون آنالیز، در پژوهش دیگر بررسی شده است[29]. بر اساس نتایج (XRD)، فازهای غالب در نمونه بوکسیت مصرفی شامل بوهمیت (JCPDS-021-1307)، هماتیت (JCPDS-084-0311) و اکسیدسیلیسیم (سیلیس) (JCPDS-80-1288)بود. نتایج تکمیلی آنالیز (XRD) نمونه بوکسیتقبلا ارایه شده است[۲۹] و این نتایج نشان داد مینرال آلومینیم دار در نمونه بوکسیت از نوع بوهمیت با فرمول شیمیایی($Al_2O_3.H_2O$) است. با توجه به مقدار اکسیدآلومینیم در جدول (۱)، مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم مطابق با نسبت استوکیومتری (نسبت مولی) واکنش (۱) تهیه شدند. آسیاکاری مکانیکی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با آسیای سیاره‌ای درون محفظه فولادی با گلوله‌های فولادی (۴ گلوله، قطرتقریبی هر گلوله۲۰ میلی‌متر) در زمان‌های ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت با نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به یک در شرایط خشک و بدون اعمال اتمسفر، انجام شد. گرمایش مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری در بازه دمایی۶۰۰ تا ۱۰۰۰درجه سانتیگرادبدر اتمسفر هوا، زمان نگه‌داری یک ساعت، درون کوره لوله‌ای (LENTON, LFT, 16-180) انجام شد. پس از پایان هر آزمون گرمایش و سرد شدن نمونه درون کوره، باقی مانده جامد از بوته زیرکونیایی خارج و ارزیابی فازها به روش (XRD) انجام شد. آزمون لیچینگ برای برخی از نمونه‌های پس از گرمایش در محلول سودسوز آور یک دهم مولار(NaOH, 0.1M) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت انجام شد. پس از شستشوی جامدباقی‌مانده روی کاغذ صافی با آب مقطر،کاغذصافی محتوی باقی‌مانده جامد درون آون آزمایشگاهی در دمای۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد سپس وزن باقی‌مانده جامد اندازه‌گیری و برای آنالیز XRD درون ظروف مشخص نگه‌داری شد. آنالیز آهن محلول پس از لیجینگ به‌روش جذب اتمی (AAS) با دستگاه (Perkin Elmer, PE 5000 AA PARTS) در مجتمع فولاد مبارکه، آزمون‌های گرماسنجی همزمان (STA) با دستگاه (PerkinElmer STA6000) در اتسمفر هوا و با نرخ گرمایش ۲۰ درجه در دقیقه، آنالیزهایXRDتحت تابش مس با دستگاه (Rigaku Ultima IV) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج و ارزیابی میکروسکوپی ریزساختارها در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز با دستگاه (SEM-TESCAN-Vega3) انجام شدند.

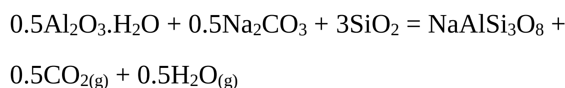
جدول ۱ آنالیز شیمیایی (درصد وزنی) نمونه بوکسیت مورد استفاده به روش XRF

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	P_2O_5	SO_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	SrO	ZrO_2	V_2O_5	L.O.I
۸/۵۵	۵۸/۱۵	۰/۴۹	۰/۳۴	۲/۶۲	۰/۰۴	۰/۲۶	۰/۰۱ □	۱۵/۳۸	۰/۰۱ □	۰/۲۹	/۰۲	۰/۰۴	۰/۰۶	۱۳/۸۴

نتایج و بحث

ارزیابی محصولات پس از آسیاکاری مکانیکی

شکل (۱) الگوهایXRD مخلوط بوکسیت-کربنات‌سدیم پس از۱۵دقیقه،۲ساعت و۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی را نشان می‌دهد. مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم مطابق با نسبت استوکیومتری اکسیدآلومینیم-کربنات سدیم در واکنش (۱) تهیه شدند. در مخلوط پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری، نشانه‌های کربنات‌سدیم (JCPDS-084-0176) و بوهمیت با شدت نسبی قابل توجهیمشاهده می‌شوند. نشانه کلسیت (کربنات‌کلسیم، $CaCO_3$) در زاویه حدود ۲۸/۴ درجه وجود دارد که با توجه به آنالیز نمونه بوکسیت در جدول (۱)، نشانه این فاز منطقی است. نشانه‌های ضعیفی در زوایای کمتر از ۲۰ درجه به خصوص در زوایه حدود ۱۹درجه در مخلوط پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری مشاهده می‌شود که این نشانه‌ها به ترکیبات آلومینوسیلیکات مانند کائولینیت یا سیلیمانیت ارتباط دارند. بر اساس شکل(۱)، با افزایش زمان آسیاکاری مکانیکی از ۲ به ۵ ساعت، شدت نسبی پیک‌های اصلی بوهمیت در زوایای حدود ۱۴/۵، ۲۸ و ۳۸/۴ درجه کاهش یافته و در مقابل پهنای این پیک افزایش می‌یابد که نشان دهنده تخریب ساختار بلوری در اثر آسیاکاری مکانیکی است. با آنکه برخی از نشانه‌های کربنات‌سدیم با بوهمیت و یا هماتیت هم‌پوشانی دارند اما بیشتر پیک‌های کربنات سدیم در نمونه‌های پس از ۲ و یا ۵ ساعت آسیاکاری مشاهده نمی‌شوند در حالیکه، نشانه‌های هماتیت به‌خصوص در زوایای حدود ۳۳/۵ و ۳۵/۸ درجه در نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری وجود دارند. علیرغم وجود نشانه کربنات‌کلسیم در زاویه حدود ۲۸/۴درجه در مخلوط ۱۵ دقیقه در شکل (۱)، این نشانه در مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری از بین رفته است. کاهش شدت نسبی نشانه‌های یک فاز و یا عدم مشاهده آندر الگوی XRDنمونه‌پس از آسیاکاری ممکن است به‌دلیل آمورف شدن آن فاز در اثر آسیاکاری مکانیکی باشد. تنشهای مکانیکی آسیاکاری منجر به افزایش دانسیته عیوب و کرنش‌های مکانیکی می‌شوند و این موارد باعث پهن‌شدگی نشانه‌ها در الگوهای XRD و در نتیجه آمورف شدن فازها می‌شوند[30]. لازم به ذکر است سختی موس فازهایی مانند بوهمیت (۳/۵-۳)، کلسیت (۳) و یا کربنات سدیم (۱/۳) به مراتب کمتر از هماتیت (۶-۵) است[4-6,31]. مقایسه شدت نسبی پیک‌های بوهمیت با سایر فازها از جمله هماتیت در شکل (۱)، تاثیرآسیاکاری مکانیکی در پهن‌شدگی پیک‌ها و آمورف شدن فازهای نرم را نشان می‌دهد. نشانه‌های اکسیدآلومینیم در اثر تجزیه بوهمیت در نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری، در شکل (۱) واضح نیست. لازم است به ذکر است واکنش تکلیس (آب‌زدایی) بوهمیت، گرماگیر است [27]و بر اساس نتایج پژوهش پیشین، برای متبلور شدن اکسیدآلومینیم در اثر تکلیس فاز بوهمیتبه دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد نیاز است[29]. نشانه‌های آلبیت (JCPDS-009-0466) با فرمول شیمیایی ($NaAlSi_3O_8$) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم۲ ساعت آسیاکاری در شکل (۱) مشاهده می‌شود. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد، تشکیل فاز آلبیت در اثر واکنش بین کربنات سدیم و مینرال بوهمیت ($Al_2O_3.H_2O$) محتوی نمونه بوکسیت مطابق با واکنش(۲) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، امکان پذیر است[27]. تشکیل آلبیت در پژوهش دیگر و هنگام آسیاکاری مکانیکی مینرال‌های لیتیم با سولفات‌سدیم از جمله اسپودیومن- سولفات‌سدیم مشاهده شده است[32]. بنابراین شکل (۱) نشان می‌دهدآسیاکاری مکانیکی شرایط را برای تشکیل و متبلور شدن فاز آلبیت مطابق با واکنش (۲) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم فراهم می‌کند.



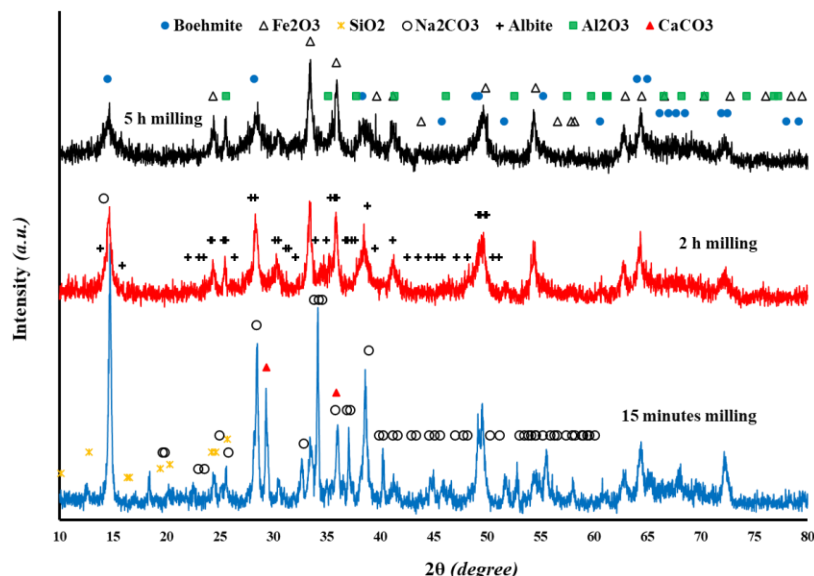
$$0.5Al_2O_3.H_2O + 0.5Na_2CO_3 + 3SiO_2 = NaAlSi_3O_8 + 0.5CO_{2(g)} + 0.5H_2O_{(g)} \quad (۲)$$

شکل(۲) آنالیز وزن‌سنجی‌حرارتی (TGA) و تغییرات مشتق (dTGA) برای نمونه بوکسیت و مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکینشان می‌دهد که این نمودارها، از داده‌های آزمون (STA) بدست آمده است. کاهش جرم تا دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد (شکل۲-الف) برای نمونه بوکسیت در حدود ۱۳٪ است که با مقدار (L.O.I) در جدول (۱) تطابق خوبی دارد. این کاهش جرم مرتبط به واکنش گرماگیرتکلیس(آب‌زدایی) مینرال بوهمیت محتوی نمونه بوکسیت است و نشانه رخداد این واکنش گرماگیردر نمودار (dTGA) در شکل (۲-ب) در دمای حدود ۵۳۸ درجه سانتیگراد مشهود است. با توجه به شکل (۲-الف)، کاهش جرم در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم به حدود ۲۷٪ در نمونه ۲

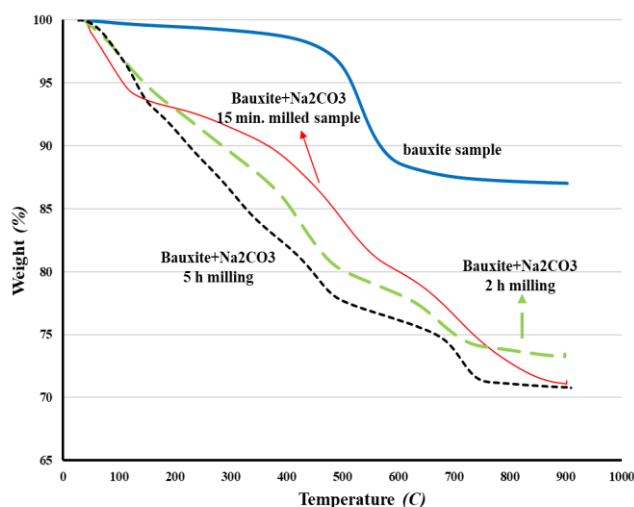
ساعت آسیاکاری، حدود ۲۹٪ در مخلوط ۱۵دقیقه آسیاکاری و حدود ۳۰٪ در مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری، می‌رسد. توازن جرم نشان می‌دهد مقدار کاهش جرم برای رخداد واکنش(۱)، در حدود ۲۱/۲٪ است اما مقادیر کاهش جرم در مخلوط‌های بوکسیت–کربنات سدیم (شکل۲–الف) به مراتب بیشتر از ۲۱/۲٪ است. وجود فاز بوهمیت با فرمول شیمیایی ($Al_2O_3.H_2O$) به‌عنوان مینرال دارای آلومینیم در نمونه بوکسیت می‌تواند منجر به رخداد واکنش (۳)در مخلوط‌های بوکسیت–کربنات سدیم شود.



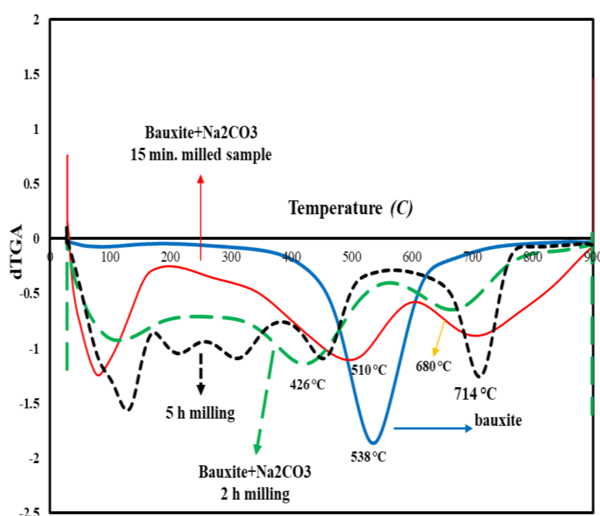
$$Al_2O_3.H_2O + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \quad (۳)$$



شکل۱ الگوهای XRDمرتبط به مخلوط‌های بوکسیت–کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی



(الف)



(ب)

شکل۲ (الف) نمودار آنالیز وزن‌سنجی‌حرارتی (TGA) و (ب) نمودار (dTGA) برای نمونه بوکسیت و مخلوط بوکسیت–کربنات سدیم

محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد واکنش (۳) یک واکنش گرماگیر است و رخداد آن از نظر ترمودینامیکی در دماهای بالاتر از ۴۲۵درجه سانتیگراد امکان پذیر است [27]. مقایسه داده‌های ترمودینامیکی واکنش‌های (۱) و (۳) نشان می‌دهد در اثر تشویه قلیایی بوکسیت دارای مینرال بوهمیت، تشکیل فاز آلومینات سدیم ($NaAlO_2$) توسط واکنش (۳) در دماهای کمتری در مقایسه با واکنش (۱) (دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد)، امکان پذیر است [27]. در صورت رخداد واکنش(۳) و تشکیل فاز آلومینات سدیم از مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم در اثر گرمایش در آزمون (TGA)، محاسبات توازن جرم نشان می‌دهد مقدار کاهش جرم برای واکنش(۳) در حدود ۲۷/۵٪ است که این عدد در محدوده مقادیر کاهش‌جرم بدست آمده برای مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم در شکل(۲-الف) است. نتایج شکل(۲-الف) نشان می‌دهنددر اثر گرمایش مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم تا دمای ۹۰۰درجه سانتیگراد، رخداد واکنش(۳) امکان پذیراست. با توجه به وجود مینرال بوهمیت در نمونه بوکسیت مصرفی و نتایج شکل(۲-الف)،به نظر می‌رسد کاهش جرم درمخلوط بوکسیت-کربنات سدیم مربوط به آزاد شدن گازهای CO_2 وH_2Oاست. این نتایج، رخداد واکنش(۳) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم را بر اساس شکل (۲) توجیه می‌کند.

در آزمایشهای مقدماتی، مشکلاتی برای گرمایش مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم در شرایط بدون آسیاکاری ایجاد شد. پس از گرمایش برخی از این مخلوط ها تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد،نشانه‌های ذوب و چسبندگی محصول به بوته زیرکونیاییمشاهده شد. با توجه به دمای ذوب کربنات سدیم (حدود ۸۵۰ درجه سانتیگراد) [27] به نظر می‌رسد در برخی از این مخلوط ها، واکنش (۳) رخ نداده است. با توجه به این نکات و بر اساس اهداف مقاله، آزمون‌ها فقط برای مخلوط‌هایآسیاکاری مکانیکی بوکسیت-کربنات سدیم انجام شد.

با توجه به شکل (۲-ب) یک پیک در دمای حدود ۵۳۸ درجه سانتیگراد در نمونه بوکسیت مشاهده می‌شود که با توجه به نتایج پژوهش پیشین مرتبط به واکنش تکلیس مینرال بوهمیت است[29]. در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری،چندین پیک در شکل (۲-ب) مشاهده می‌شود که هر کدام از این پیک‌ها متناظر با تغیرات جرم مرتبط در شکل (۲-الف)، بیانگر رخداد واکنش‌های متفاوت است. پیک مرتبط به دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم، عمدتا مرتبط به تبخیر آب است. نتایج شکل (۲-ب) نشان می‌دهند در مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری و یا نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی، مقدار رطوبت بیشتر است. این مسئله از مقدار کاهش جرم در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد (شکل۲-الف) و یا عمق پیکهای مرتبط در شکل (۲-ب) مشهود است. اما در مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم پیک‌های دیگری در دماهای حدود ۴۲۶ و ۶۸۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شوند در حالیکه در مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری، پیک‌هایی در دماهای حدود۵۱۰ و۷۲۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شوند.

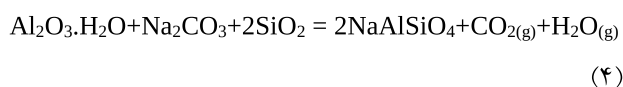
نتایج شکل (۲) و تغییرات جرمنشان می‌دهند واکنش‌های شیمیایی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم از دماهای کمتر از ۵۳۸ درجه سانتیگراد (دمای تکلیس بوهمیت) آغاز می‌شوند که تطابق خوبی با دمای رخداد واکنش شیمیایی (۳) دارند. برای تشخیص دقیق رخداد واکنش (۳) و تشکیل آلومینات سدیم، نیاز به آنالیز (XRD) در باقی مانده جامد پس از گرمایش است. اما با توجه به نتایج شکل(۲)، رخداد واکنش (۳) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیمپس از آسیاکاری، در بازه دمایی ۵۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است. با توجه به دمای ذوب کربناتسدیم (حدود۸۵۰ درجه سانتیگراد)[27]، نشانه‌ای از پیک گرماگیر ذوب کربنات سدیم در آزمون‌های (STA)مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری مشاهده نشد و باقی‌مانده‌های جامد به سادگی از درون بوته سرامیکیخارج شدند. نتایج شکل(۲-الف) نشان می‌دهند روند کاهش جرم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۵ ساعت آسیاکاری، تقریبا مشابه مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری است. البته افزایش زمان آسیاکاری در محفظه فولادی آسیا می‌تواند منجر به آلودگی پودرها با ذرات و یا براده‌های آهنی در اثر سایش جداره محفظه آسیا و یا ضربات گلوله‌های آسیا شود که این مسئله و آلودگی پودرها با براده‌های آهنی در پژوهش دیگری مشاهده شده است[33]. بر این اساس و با توجه به نتایج شکل (۲)،ترجیح داده شد تا مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه و ۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی برای آزمون‌های

بعدی انتخاب شوند.

ارزیابی محصولات پس از گرمایش و لیچینگ

بر اساس نتایج شکل‌های(۱) و (۲)، مخلوط‌هایبوکسیت-کربنات سدیم مطابق با نسبت استوکیومتری واکنش (۱) تهیه شدند. پس از ۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی، گرمایش همدما برای اینمخلوط هادر بازه دمایی۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتسمفر هوا با زمان نگه‌داری یک ساعت انجام شد. شکل(۳) الگوهای XRD باقی مانده‌جامد پس از گرمایش درمخلوط بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهند. پس از گرمایش در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد نشانه‌های اصلی بوهمیت حذف شده است اما نشانه‌های اصلی فاز هماتیت با شدت نسبی کمتر همچنان وجود دارند. نشانه‌های جدیدی در زوایای حدود ۲۱و ۳۴ درجه در شکل(۳) مشاهده می‌شوند. با افزایش دما به ۷۰۰ درجه سانتیگراد علاوه بر هماتیت و آشکار شدن نشانه‌های جدید، نشانه‌های ی از فاز آلبیت در این نمونه مشاهده می‌شوند. با افزایش دمای گرمایش، از شدت نسبی پیک‌های اصلی فاز هماتیت در زوایای حدود ۳۳/۵ و ۳۵/۸ درجه کاسته و نشانه‌های جدیدی در زوایای حدود ۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه آشکار می‌شوند. نتایج شکل(۳) نشان می‌دهد شدت نسبی این نشانه‌های جدید در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد، بیشتر از دمای۱۰۰۰درجه سانتیگراد است.

این پیک‌های جدید در شکل(۳) مرتبط به آلومینات سدیم (JCPDS-002-0999) و سیلیکات سدیم آلومینیم (JCPDS-033-1203) ($NaAlSiO_4$) هستندکه این دو فاز در زاویه حدود ۲۱ درجه با یکدیگر هم‌پوشانی دارند. مجموعه‌ای از ترکیبات آلومینوسیلیکات‌های‌سدیم با فرمول شیمیایی ($Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$, x = 0.85, 0.55, 0.45, 0.35, 0.25 and 0.05) شناسایی و مشخص شده است محلول جامدی با فرمول$Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$از دو فاز ($NaAlO_2$) و ($NaAlSiO_4$) بر حسب مقدار (x) می‌تواند تشکیل شود [34]. روشن است اگر مقدار (x) در فرمول $Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$ برابر با صفر شود، ماده ($Na_2Al_2O_4$) نتیجه می‌شود که همان فرمول شیمیایی آلومینات سدیم است. واکنش(۴)، تشکیل فاز سیلیکات سدیم‌آلومینیم از بوکسیت محتوی فاز بوهمیت ($Al_2O_3.H_2O$) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج جدول (۱)، اکسیدسیلیسیم (سیلیس) در نمونه بوکسیت وجود دارد. بر اساس محاسبات ترمودینامیکی ، رخداد واکنش (۴) در دماهای بالاتر از ۱۲۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است و محاسبات توازن جرم نشان می‌دهد در اثر رخداد واکنش (۴)، کاهش جرم در حدود ۱۸٪ است[27].



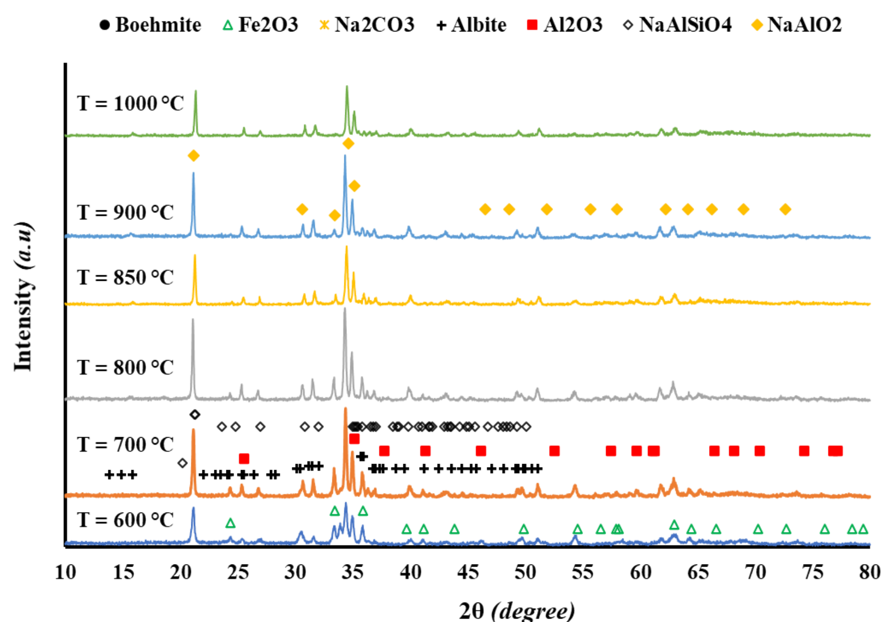
$$Al_2O_3.H_2O+Na_2CO_3+2SiO_2 = 2NaAlSiO_4+CO_{2(g)}+H_2O_{(g)} \quad (۴)$$

با توجه به نتایج شکل (۲)، کاهش جرم نهایی در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم بین۲۷٪ تا ۲۹٪ است که بیشتر از مقدار کاهش جرم واکنش (۴) و در محدوده کاهش جرم واکنش (۳) است. البته با توجه به تعدد مراحل کاهش جرم در شکل (۲-الف) و تغییرات فازها در شکل (۳)،تشکیل فازهای آلومینات سدیم و یا سیلیکات سدیم‌آلومینیم، قابل پذیرش است و نشانه‌های این فازها در شکل (۳) با داده‌های ترمودینامیکی واکنش‌های (۳)و یا (۴)،تطابق دارند. با توجه به تطابق داده‌های محاسبات جرم واکنش(۳) باکاهش جرم در شکل (۲)، انتظار است با افزایش دما، واکنش (۳) نیز رخ دهد. بنابراین فاز غالب در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط ۲ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم، فازآلومینات‌سدیم است. شکل (۲-الف)نشان می‌دهد تغییرات جرم در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم در اثر گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد به حالت ثبات می‌رسد. با توجه به نتایج شکل‌های(۲)و (۳)، دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد برای تشویه قلیایی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم در سایر آزمایشها انتخاب شد.

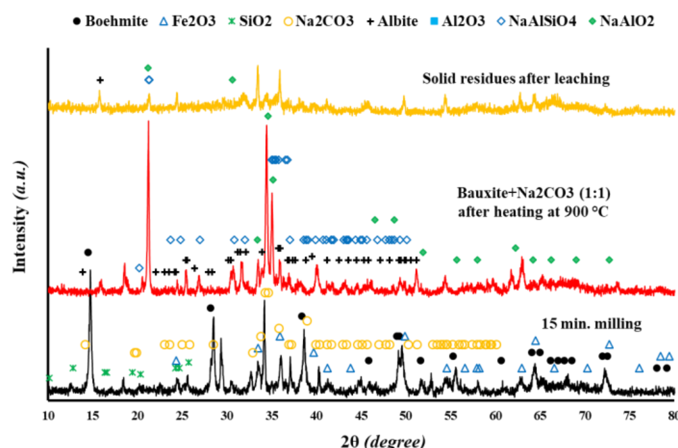
مسئله مهم، امکان‌سنجی انحلال محصولات جامدفرایند تشویه قلیایی در مخلوط بوکسیت-کربنات‌سدیم است. نتایج پژوهشها نشان داده است فاز ($Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$, $x \leq 0.25$) انحلال بسیار خوبی در شرایط لیچینگ عادی و یا شرایط انحلال در فرایند بایر دارد [25,35]. از طرف دیگر، نتایج پژوهشهای دیگر[24,25] نشان داده است فازهایی مانندآلومینات سدیم ($NaAlO_2$)و یا ($Na_{1.95}Al_{1.95}Si_{0.05}O_4$) کاملا در آب حل می‌شوند. در حالت کلی، رفتار لیچینگ فاز ($Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$) تابع مقدار (x) است. هنگامیکه مقدار (x) کم شود و به ۰/۰۵ برسد، این فاز انحلال بسیار خوبی دارد و رفتار آن شبیه به فاز

($NaAlO_2$) است [25]. با توجه به این نکات و در صورت تشکیل آلومینات سدیم در اثر واکنش (۳)در مخلوط بوکسیت-کربنات‌سدیم و انحلال باقی‌مانده جامد در آب و یا محلول سودسوزآور، می‌توان رفتار انحلال این فاز و یا سایر فازهای جامد پس از گرمایش را ارزیابی کرد. به روش لیچینگ با محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) برای باقی‌مانده‌های جامد پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و در صورت تشکیل فاز آلومینات سدیم در اثر گرمایش مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم(واکنش۳)، می‌توان رفتار انحلال این فاز را ارزیابی کرد.

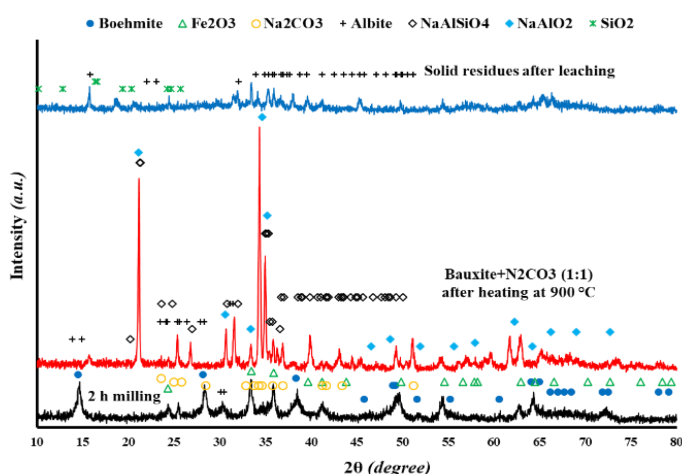
شکل (۴) الگوهای XRD مخلوط بوکسیت-کربنات‌سدیم پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری مکانیکی،محصول این نمونه پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد(یک ساعت،اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ را نشان می‌دهد. در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری، نشانه‌های بوهمیت، هماتیت و اکسیدسیلیسیم وجود دارندهمچنین نشانه‌های اصلی کربنات‌سدیم در زوایای حدود ۲۸/۴، ۳۴/۵، ۳۷ و یا ۳۹ درجه در شکل (۴) دیده می‌شوند. پس از گرمایش این مخلوط در دمای ۹۰۰درجه سانتیگراد، نشانه‌های سیلیکات سدیم آلومینیم و آلومینات سدیم در زوایای حدود۲۱، ۳۴/۴ و۳۵ درجه مشاهده می‌شوند که بیانگر رخداد واکنش‌های (۳) و (۴) در اثر تشویه قلیایی مخلوط پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری است. نشانه‌های سیلیکات سدیم آلومینیم و آلومینات سدیم در شکل (۴) در اثر واکنش‌های (۳) و (۴) می‌تواند تایید کننده کاهش جرم در شکل (۲-الف) برای مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری بوکسیت-کربنات‌سدیم باشد. نشانه‌آلبیت (رخداد واکنش۲) در محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد برای مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری در شکل (۴) وجود دارد. پس از فرایند لیچینگ برای محصول جامد پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، الگوی XRD باقی‌مانده جامد در شکل (۴) ارایه شده است. با توجه به الگوی XRD، از شدت نسبی نشانه‌های مربوط به زوایای حدود۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ کاسته شده است. شکل(۴) نشان می‌دهد پیک‌های موجود در این زوایا برای محصول پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد، مرتبط به آلومینات سدیم هستند همچنین انحلال پذیری این فاز در محلول سودسوزآور تایید می‌شود. نشانه‌های هماتیت در زاویه‌های حدود ۳۳/۴ و ۳۵/۸ درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ در شکل(۴) مشاهده می‌شوند. نشانه‌های آلبیت به خصوص پیک آن در زاویه حدود ۱۵/۸درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ (شکل۴)، تشکیل این فاز در مخلوط بوکسیت - کربنات سدیم و عدم انحلال آن در اثر لیچینگ در محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) را تایید می‌کنند.



شکل۳الگوهای XRD پس از گرمایش در دماهای گوناگون در اتسمفر هوا و زمان گرمایش یک ساعت برای مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم



شکل۴الگوهای XRDبوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری، محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ



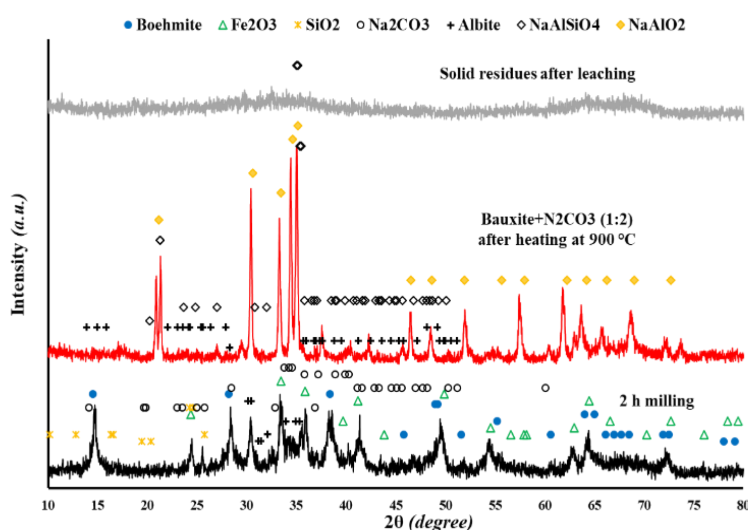
شکل۵. الگوهای XRD بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری، محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ

شکل (۵)، الگوهایXRD بوکسیت-کربنات سدیم۲ساعت آسیاکاری،محصول جامد پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ را نشان می‌دهد. پیک‌های تیز و کشیده در محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۵) و مقایسه آن با محصول پس از گرمایش در شکل (۴) نشان می‌دهد فازهای پس از گرمایش در نمونه ۲ ساعت آسیاکاری، بلورینگی بهتری در مقایسه با مخلوط ۱۵دقیقه آسیاکاری دارند. تشکیل آلومینات سدیم در مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم نشان دهنده رخداد واکنش (۳) در فرایند تشویه قلیایی این مخلوط در اثر گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد است. پیک‌های آلومینات سدیم در زوایای حدود ۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ حذف شده است. حذف این دسته از پیک‌ها در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ (شکل۵)، نشان دهنده انحلال این فازهنگام لیچینگ با محلول سودسوزآور است. علیرغم وجود نشانه‌های فاز آلبیت در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ، شدت نسبی پیک‌های اصلی هماتیت در زاویه‌های حدود ۳۳/۴ و ۳۵/۸ درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ در شکل (۵) بسیار کم است. مقایسه شکل‌های(۴)و(۵)، اثر زمان آسیاکاری از ۱۵ دقیقه به ۲ ساعت در افزایش شدت نسبی پیک‌های آلومینات‌سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم را نشان می‌دهد.

برای ارزیابی تاثیر مقدار کربنات سدیم در فرایند تشویه قلیایی، مخلوط ی از بوکسیت-کربنات سدیم با دو برابر مقدار

مولی کربنات سدیم در واکنش (۱) تهیه شد. آسیاکاری مکانیکی این مخلوط در زمان ۲ ساعت انجام و محصول پس از آسیاکاری در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در اتسمفر هوا و زمان یک ساعت گرم شد. فرآیند لیچینگ محصول پس از گرمایش در محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) مشابه نمونه‌های پیشین انجام شد و نتایج آنها در شکل (۶) ارایه شده است، شکل (۶)، الگوهایXRD مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری، محصول پس از گرمایش و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ را نشان می‌دهد. در مخلوط ۲ساعت آسیاکاری نشانه‌های آلبیت مشاهده می‌شود و در زاویه حدود ۳۰/۴ درجه یک پیک با شدت نسبی قابل توجه وجود دارد که با نشانه‌های فاز آلبیت تطابق دارد. پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، نشانه‌های سیلیکات سدیم‌آلومینیم و آلومینات سدیم در زوایای حدود۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه مشاهده می‌شوند. مقایسه شکل‌های (۴) تا (۶) نشان می‌دهد شدت نسبی پیک‌های آلومینات سدیم در زوایای حدود ۳۰/۴ و ۳۳/۴ درجه به نحو چشمگیری در شکل (۶) افزایش یافته است.

شکل (۶) نشان می‌دهد افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم منجر به افزایش شدت نسبی پیک‌های اصلی آلومینات سدیم در محصول پس از گرمایش می‌شود. این مسئله تاثیر مثبت افزایش عامل قلیایی کربنات سدیم در فرایند تشویه قلیایی نمونه بوکسیت را به‌خوبی نشان می دهد. پس از لیچینگ محصول گرمایش، الگوی XRD باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ در شکل (۶) آمورف است و نشانه‌ای از فازهای بلوری در آن مشاهده نمی‌شود. این مسئله نشان می‌دهد که در اثر لیچینگ محصول پس از گرمایش در محلول سودسوزآور و انحلال فاز آلومینات سدیم، ساختار فازهای بلوری به‌طور کامل تخریب شده است. نتایج کارهای سان و همکاران نشان داد در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با نسبت جرمی ۱:۱ و پس از تکلیس در بازه دمایی ۹۰۰-۱۰۰۰درجه سانتیگراد، فازی با فرمول شیمیایی $Na_{1.95}Al_{1.95}Si_{0.05}O_4$ تشکیل می‌شود و نتایج آزمونهای لیچینگ با آب نشان داد رفتار انحلال این فاز بسیار عالی و نزدیک به آلومینات سدیم ($NaAlO_2$) است[25]. نتایج شکل‌های (۴) تا (۶) علاوه بر تایید تشکیل آلومینات سدیم در مرحله گرمایش (رخداد واکنشهای تشویه قلیایی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم)، تاییدکننده نتایج پژوهش دیگران نیز است. الگوهای XRD باقی‌مانده‌های جامد در شکل‌های (۴) تا (۶)، نشان می‌دهد می‌توان اکسیدآلومینیم محتوی بوکسیت را به صورت یون آلومینات وارد محلول سودسوزآور کرد. این نتایج نشان دهنده تاثیرکربنات سدیم در تشویه قلیایی بوکسیت برای تشکیل آلومینات سدیم و موثر بودن این روش برای تشکیل فاز قابل حل آلومینات سدیم است.



شکل۶ الگوهای XRD بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری (دو برابراستوکیومتری)، محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ

جدول ۲ مشخصات نمونه‌ها، وزن باقی‌مانده جامد و غلظت آهن در محلول‌های پس از لیچینگ با سودسوزآور

وزن باقی مانده جامد خشک (گرم)	غلظت آهن (ppm)	نام نمونه‌ها	مشخصات نمونه‌ها
۰/۴۷۳	۰/۴	BM1	مخلوط استوکیومتری بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری پس گرمایش در دمای ۹۰۰ °C، یک ساعت
۰/۴۲۶	۱	BM2	مخلوط استوکیومتری بوکسیت-کربنات سدیم ۱۵ دقیقه آسیاکاری پس گرمایش در دمای ۹۰۰ °C، یک ساعت
۰/۲۳۹	۰/۴۱	BM3	مخلوط دو برابر استوکیومتری بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری پس گرمایش در دمای ۹۰۰ °C، یک ساعت

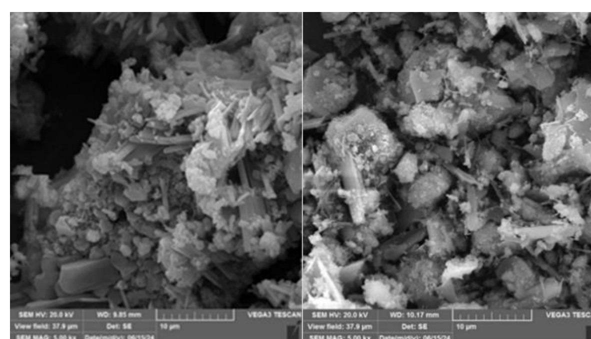
بر اساس نتایج شکلهای (۴) تا (۶) و برای تعیین مقدار آهن محتوی محلول لیچ، یک گرم از محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد مربوط به مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم تهیه و فرایند لیچینگ با محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) انجام شد. فرایند لیچینگ برای یک گرم نمونه جامد در ۵۰ میلی‌لیتر محلول سودسوزآور در دمای۸۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت انجام شد. سپس یک میلی‌لیتر (1mL) ازمحلول لیچینگ هر کدام از نمونه‌ها برای آنالیز آهن به روش جذب اتمی (AAS) جداشد و وزن باقی‌مانده جامد پس از خشک شدن در آون اندازه گیری گردید. مشخصات نمونه‌ها، غلظت آهن در محلول و وزن باقی‌مانده‌های جامدآزمونهای لیچینگ در جدول (۲) آمده است. نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد مقدار آهن بسیار کم است و تفاوت چندانی در مقدار آهن در مخلوط ۱۵ دقیقه و یا ۲ ساعت آسیاکاری مشاهده نمی‌شود. اما، تفاوتی در وزن باقی‌مانده جامد وجود دارد و در نمونه (BM3) وزن باقی‌مانده جامد به حدود ۰/۲۴ گرم رسیده است. وزن باقی مانده جامد در جدول (۲) تا حدودی تاییدکننده نتایج الگوهای XRD در شکلهای (۴) تا (۶) و عدم مشاهده نشانه‌های آلومینات سدیم در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ است.

با توجه به داده‌های جدول (۲)، وزن باقی‌مانده جامد نمونه (BM1) بیشتر از نمونه (BM2) است. با توجه به نتایج شکل (۶)، افزایش کربنات‌سدیم منجر به افزایش شدت نسبی پیکهای آلومینات سدیم در محصول پس از گرمایش شده است. به‌دلیل انحلال این فاز در محلول سودسوزآور در هنگام لیچینگ، کاهشوزن باقی‌مانده جامد در نمونه (BM3) نسبت به دیگر نمونه‌ها در جدول (۲) مشهود است. باید توجه کرد که افزایش مقدار مولی کربنات‌سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم بر اساس واکنش (۱)، منجر به تغییر درصد وزنی بوکسیت در مخلوط نهایی می‌شود. اگرچه نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد وزن باقی‌مانده جامد در شرایط آسیاکاری۱۵ دقیقه برای مخلوط بوکسیت - کربنات سدیم کمتر از مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری است، اما الگوهای XRD در شکلهای (۴) تا (۶) نشان می‌دهند با افزایش زمان آسیاکاری به دو ساعت و یا افزایش مقدار کربنات سدیم، از شدت نسبی فازها در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ کاسته می‌شود. در باقی‌مانده جامد شکل (۶) و با افزایش کربنات سدیم، بلورینگی فازها کاملا از بین رفته است. غلظت بسیار کم آهن در محلول‌های پس از لیچینگ در جدول (۲) نشان می‌دهد ترکیبات و فازهای محتوی آهن در محصولات پس از گرمایش فرایند تشویه قلیایی بوکسیت-کربنات سدیم، قابلیت انحلال در محلول سودسوزآور (شرایط لیچینگ مورد استفاده) را ندارند. بنابراین با استفاده از تشویه قلیایی بوکسیت با کربنات سدیم می‌توان اکسیدآلومینیم محتوی بوکسیت را به آلومینات سدیم تبدیل کرد سپس با لیچنگ محصول جامد پس از گرمایش با محلول سودسوزآور، علاوه بر انحلال آلومینات سدیم، امکان جداسازی این فاز از ناخالصی‌های آهن (فاز هماتیت) محتوی نمونه بوکسیت وجود دارد.

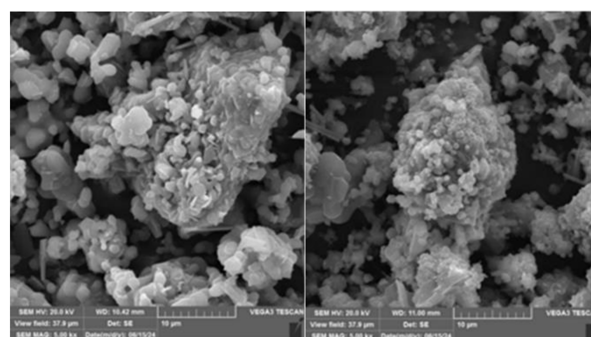
ارزیابی میکروسکوپی نمونه‌ها

شکل (۷) ریزساختار میکروسکوپی (SEM) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی و محصولات پس از گرمایش در دماهای۸۵۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. در مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری

توده‌های آگلومره، ذراتی تیغه‌ای شکل به همراه ذراتی تقریبا هم محور با شکل و اندازه متفاوت مشاهده می‌شوند. پس از گرمایش مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد (شکل۷-ب)، ریزساختار تغییر می‌کند و مخلوط ی از ذرات تیغه‌ای شکل به همراه ذراتی با اندازه‌های متفاوت مشاهده می‌شوند. با افزایش دما به ۹۰۰ درجه سانتیگراد، ذرات تیغه‌ای شکل حذف می‌شوند و در دمای ۱۰۰۰درجه سانتیگراد (شکل۷-د) ذرات تقریبا هم محور با اندازه های متفاوت وجود دارند که اندازه برخی از ذرات بزرگتر و در برخی از نقاط، ذرات حالت جوش خوردگی پیدا کرده و اتصال بین آنها ایجاد شده است.



(ب) (الف)



(د) (ج)

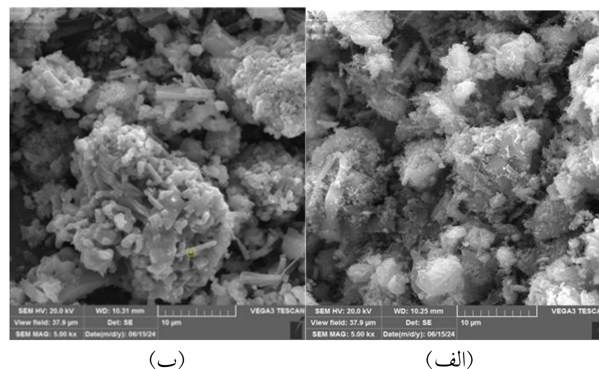
شکل۷ریزساختار (الف) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۲ ساعت آسیاکاری، (ب)مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۸۵۰درجه سانتیگراد، (ج)پس از گرمایش در دمای ۹۰۰درجه سانتیگراد، (د) پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰درجه سانتیگراد

شکل (۸) ریزساختار میکروسکوپی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری مکانیکی و محصول پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. در مخلوط پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری (شکل۸-الف)، ذرات حالت آگلومره دارند و بیانگر ریزشدن اندازه ذرات پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری مکانیکی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم است. ذرات تیغه‌ای شکل در محصول پس از گرمایش در شکل (۸-ب) مشاهده می‌شوند. مشابه این تیغه‌ها در شکل (۷-ب) وجود دارند اما پس از گرمایش مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، این تیغه‌ها در شکل (۷-ج)، دیده نمی‌شوند.

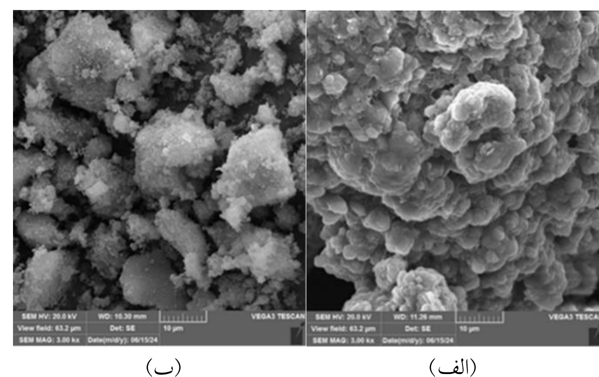
در شکل (۹-الف) ریزساختار محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد از مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با نسبت بیشتر از دو برابر استوکیومتری مرتبط به واکنش (۱) را نشان می‌دهد. ذراتی تقریبا هم محور با اندازه‌های متفاوت که در برخی از نقاط به یکدیگر جوش خورده است، در شکل (۹-الف) مشاهده می‌شود. شکل (۹-ب) ریزساختار باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ برای محصول پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. تغییرات ریزساختاری در محصولات پس از گرمایش و لیچینگ در شکل (۹) مشهود است. ریزساختار باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ که شامل ذرات بسیار ریز و آگلومره شده است، تاییدکننده رفتار آمورف الگوی XRD در شکل (۶) برای باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ است.

مقایسه ریزساختار محصولات پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در شکلهای (۷) تا (۹) نشان می‌دهد زمان آسیاکاری مکانیکی و مقدار کربنات سدیم نقش مهمی دارند. الگوهایXRDدر محدوده زاویه ۳۰-۳۵ درجه در شکل‌های (۴) تا (۵) نشان می‌دهند پس از ۲ ساعت آسیاکاری، شدت نسبی پیک اصلی آلومینات سدیم در زاویه حدود ۳۴/۵ درجه، افزایش یافته است. نتایج شکل (۶) نشان می‌دهند با افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم و پس از گرمایش نمونه در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، شدت نسبی پیک‌های اصلی آلومینات سدیم در زوایای حدود۳۰/۵، ۳۳/۴، ۳۴/۵ و۳۵ درجه افزایش یافته است. تغییرات ریزساختارها در شکل‌های (۷) تا (۹) با نتایج الگوهایXRD در شکل‌های (۴) تا (۶) مرتبط است و نشان می‌دهند زمان آسیاکاری مکانیکی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم و یا افزودن کربنات سدیم بیشتر از مقدار استوکیومتری واکنش (۱)، نقش به‌سزایی در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت دارند این موارد، نشان دهنده تاثیر

متغیرهایی مانند زمان آسیاکاری مکانیکی و یا مقدار کربنات سدیم بر تغییرات فازها و یا ریزساختار محصولات پس از گرمایش در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت است.


(الف) (ب)

شکل۸. ریزساختار (الف) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری مکانیکی و (ب) محصول پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد


(الف) (ب)

شکل۹ریزساختار (الف) محصول گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با نسبت بیشتر از دو برابر استوکیومتری. (ب) باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ مرتبط به محصول حالت (الف)

نتیجه گیری

واکنش تکلیس (آب‌زدایی) مینرال بوهمیت در نمونه بوکسیت در در دمای حدود ۵۳۸ درجه رخ می‌دهد ونتایج (TGA) حدود ۱۳٪ کاهش جرم را نشان داد. در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم، واکنش‌های شیمیایی از دماهای کمترآغاز می‌شوند و کاهش جرم نهایی آنها در محدوده۳۰-۲۷٪ است. این کاهش جرم عمدتا به آزاد شدن گازهای CO_2 وH_2O ربط داردکه نشانه آنها در بازه دمایی۵۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد. نشانه‌های آلومینات سدیم و سیلیکات سدیم آلومینیم در محصولات پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگرادددر مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم مشاهده شد. به‌دلیل انحلال‌پذیری آلومینات سدیم در محلول ۰/۱ مولار سودسوزآور، نشانه‌های آن در باقی مانده‌جامد پس از لیجینگ دیده نشد. نشانه‌های فاز آلبیت در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری مکانیکی دیده شد که این امر نشان‌دهنده تشکیل و متبلور شدن این فاز در شرایط آسیاکاری مکانیکی است. افزایش مقدار کربنات سدیم منجر به افزایش شدت نسبی پیکهای آلومینات سدیم در محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد شد. ریزساختارهای میکروسکوپی تغییرات فازها را در مخلوط‌های پس از آسیاکاری مکانیکی، محصولات جامد پس از گرمایش و یا باقی‌مانده‌جامد پس از لیچینگ نشان دادند. نتایج این پژوهش نشان داد می‌توان اکسیدآلومینیم محتوی بوکسیترا با کربنات سدیم و به روش تشویه قلیایی به فاز قابل حل آلومینات سدیم تبدیل کرد. در اثرلیچینگ محصول جامد گرمایش در محلول سودسوزآور، فاز آلومینات سدیم قابل حل است و آلومینیم محتوی نمونه بوکسیت، وارد محلول می‌شود. با توجه به نتایج این پژوهش، در اثر تشویه قلیایی بوکسیتبا کربنات‌سدیم، امکان انحلال ترکیبات محتوی آهن (مانند فاز هماتیت) در محلول سودسوزآور وجود ندارد. بنابراین، می‌توان از روش تشویه قلیایی با کربنات سدیم برای تولید آلومینات سدیم و استخراج آلومینیم محتوی بوکسیت استفاده نمود.

واژه‌نامه

دیاسپور	(Diaspore)
بوهمیت	(Boehmite)
ژیپسایت	(Gibbsite)
فرایند تشویه قلیایی	(Alkaline roasting process)
فرایند تف جوشی با سودا	(Soda sintering process)
تشویه احیایی میکروویو	(Microwave reductive roasting)

تقدیر و تشکر

این پژوهش در راستای برنامه جامع تحقیقاتی نویسنده مسئول مقاله است. نویسندگان مقاله ازحمایت مالی دانشگاه یاسوج برای انجام پژوهش، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج، اداره

صنعت، معدن و تجارت (صمت) استان کهگیلویه و بویراحمد برای تهیه نمونه‌های بوکسیت و مسئولین محترم مجتمع فولاد مبارکه (اصفهان) برای انجام آنالیزهای جذب اتمی (AAS) تشکر می‌کنند.

مراجع

[1] A. Alp and A.O. Aydin, "The Investigation of efficient conditions for alumina production from diasporic bauxite" *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 41, no.1, pp. 41-46, 2002.https://doi.org/10.1179/cmq.2002.41.1.41

[2] H. Sellaeg, L. Kolbeinsen, and J. Safarian, "Iron separation from bauxite through smelting-reduction process" Light Metals 2017, The Minerals, Metals and Materials Series, Springer, Cham., 2017, pp. 127-135.https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_19

[3] Ch. K. Gupta, *Chemical Metallurgy, Principles and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.https://doi.org/10.1002/3527602003

[4] W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, *An Introduction to the Rock forming Minerals*. Longman Scientific Technical, Seventeenth inspersion, 1991.https://doi.org/10.1180/DHZ

[5] "Boehmite," Wikipedia.com. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Boehmite. [Accessed 2025].

[6] "Diaspore," Wikipedia.com. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Diaspore. [Accessed 2025].

[7] Y. Paspaliaris and Y. Tsolakis, "Reaction kinetics for the leaching of iron oxides in diasporic bauxite from the arnassus-Giona zone (Greece) by hydrochloric acid," *Hydrometallurgy*, vol. 19, no.2, pp. 259-266, 1987.https://doi.org/10.1016/0304-386X(87)90010-7

[8] G. Patermarakis and Y. Yannis Paspaliaris, "The leaching of iron oxides in boehmitic bauxite by hydrochloric acid," *Hydrometallurgy*, vol. 23, no.1, pp. 77-90, 1989.https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90019-4

[9] B. R. Reddy, S. K. Mishra, and G. N. Banerjee, "Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid," *Hydrometallurgy*, vol. 51, no.1, pp. 131–138, 1999.https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00075-9

[10] A. Zhao, T-an. Zhang, Lv. Guozhi, and W. Tian, "Kinetics of the leaching process of an Australian gibbsitic aauxite by hydrochloric acid," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, no. 1, p. 5813542, p.1-6, 2016.https://doi.org/10.1155/2016/5813542

[11] A-ch. Zhao, Y. Liu, Ting-an, T-an. Zhang, G-zh. Lu, and Zh-h. Dou, "Thermodynamics study on leaching process of gibbsitic bauxite by hydrochloric acid," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 1, pp. 266−270, 2013.https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62455-3

[12] D. Valeev, D. Denis Psnkratov, A. Andrei Shoppert, A. Sokolov, A. Kasikov, A. Mikhailova, C. Salaza-Concha, and I. Rodionov, "Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite−kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 31, no. 10, pp. 3128−3149, 2021.https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65721-7

[13] R. B. Rao, "Effect of thermal pretreatment on grindability and upgradation of bauxite for refractory applications," *Light Metals TMS Annual Meeting*, pp. 205-208, 2002.[Online]. Available:http://ore.immt.res.in/handle/2018/1018

[14] G. N. Banerjee, "Deironation of bauxite by gaseous reduction and magnetic separation for refractory uses,"

Transactions of the Indian Institute of Metals (India), vol. 53, no. 4-5, pp. 527-529, 2000.[Online]. Available:http://ore.immt.res.in/handle/2018/891

[15] D. RaJ, "High temperature transformation of Iron minerals in bauxite," *Hyperfine Interactions*, pp. 153-158, 2004.https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000024720.86390.7b

[16] F. Gu, G. Li, Zh. Peng, J. Luo, B. Deng, M. Rao, Y. Zhang, T. Jiang, "Upgrading diasporic bauxite ores for iron and alumina enrichment based on reductive roasting," *Journal of Metals*, vol. 70, pp. 1893-1901, 2018.https://doi.org/10.1007/s11837-018-3000-3

[17] T. Le, S. Ju, A.V. Ravindra, X. Li, and Q. Wang, "Effect of microwave roasting on aluminum extraction from diasporic Bauxite-Sodium Carbonate-Calcium hydroxide mixtures," *Journal of Metals*, vol. 71, pp. 831-837, 2019.https://doi.org/10.1007/s11837-018-3263-8

[18] T. Le, S. Ju, S. Koppala, J. H. Peng, B. Pan, L. B. Zhang, Q. Wang, and X. T. Li, "Kinetics study of microwave enhanced reactions between diasporic bauxite and alkali solution," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 749, pp. 652-663, 2018.https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.323

[19] C. Cardenia, E. Balomenos, P. Wai, Y. Tam, and D. Panias, "A Combined soda sintering and microwave reductive roasting process of bauxite residue for iron recovery," *Minerals*, vol. 11, no. 2, p. 222, 2021.https://doi.org/10.3390/min11020222

[20] K. Zheng, A. R. Gerson, J. Addai-Mensah, and R. S. Smart, "The influence of sodium carbonate on sodium aluminosilicate crystallization and solubility in sodium aluminate solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 171, no. 1-2, pp. 197-208, 1997.https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00480-0

[21] P. W. Y. Tam, D. Panias, and V. Vassiliadou, "Sintering optimizations and recovery of aluminum and sodium from Greek bauxite residue," *Minerals*, vol. 9, no. 10, p. 571, 2019.https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00480-0

[22] R. Khodadadi Bordboland, A. Azizi, and M. R. Khan, "Extracting alumina from a low-grade (Shale) bauxite Ore using a sintering process with lime-soda followed by alkali leaching," *Journal of Mining and Environment (JME)*, vol. 15, no. 3, pp. 1131-1148, 2024.https://doi.org/10.22044/jme.2024.13905.2588

[23] E. Ghaem Maghami, M. R. Samadzadeh Yazdi, M. A. Darvishi, A. A. Sadati, and A. Najafi, "Alumina extraction by lime-soda sinter process from low-grade bauxite soil of Semirom Mine," *Journal of Mining and Environment (JME)*, vol. 13, no. 4, pp. 1159-1169, 2022.https://doi.org/10.22044/jme.2023.9415.2239

[24] Y. Sun, A. Pan, Y. Ma, and J. Chang, "Extraction of alumina and silica from high-silica bauxite by sintering with sodium carbonate followed by two-step leaching with water and sulfuric acid," *RSC Advances*, vol. 13, pp. 23254–23266, 2023.https://doi.org/10.1039/D3RA03362G

[25] Y. Sun, A. Pan, Y. Ma b, J. Chang, K. Li, and Sh. Hu, "Activation mechanism of diasporic bauxite calcined with sodium carbonate," *Minerals Engineering*, vol. 187, p. 107782, 2022. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107782

[26] Y. Kezhou, G. Yanxia, F. Li, C. Li, Ch. Fangqin, and L. Tongyang, "Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate," Applied clay Science, vol. 147, pp. 90-96, 2017.https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.010

[27] *HSC*, Version 6.12, Outotec Research Oy, 1974-2007.

[28] K. Sheybani, M. H. Abbasi, and M. Shamanian, “The effect of mechanical activation and sodium carbonate on the kinetics of molybdenite carbothermic reduction,” Journal Of Metallurgical and Materials Engineering, vol. 26, no. 1, pp. 53-68, 2015.https://doi.org/10.22067/ma.v26i1.25327

[29] H. Haddady, N. Setoudeh, A. Mohassel, and R. Hayati, “Investigating the effect of ball milling and heating processes on the phase changes of an Iranian type of bauxite,” Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal), vol. 42, no. 4, pp. 61-76, 2024.https://doi.org/10.47176/jame.42.4.1042

[30] C. Suryanarayana, “Mechanical Alloying and Milling,”*Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1-184, 2001.https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9

[31] “Sodium carbonate,” Wikipedia.com. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate. [Accessed 2025].

[32] N. Setoudeh, A. Nosrati, and N.J. Welham, “Phase changes in mechanically activated spodumene-Na2SO4 mixtures after isothermal heating,” *Minerals Engineering*, vol. 155, p. 106455, 2020.https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106455

[33]L. Ehrambaf, “Synthesis of strontium titanate from celestite concentrate and titanium dioxide mixture via mechanochemical process,” M.Sc. Thesis, Yasouj University, Yasouj, Iran,2020.

[34] J. G. Thompson, A. Melnitchenko, S. R. Palethorpe, and R. L. Withers, “An XRD and electron diffraction study of cristobalite-related phases in the $NaAlO_2$-$NaAlSiO_4$ system,” *Journal of Solid-State Chemistry*, vol. 131, no. 1, pp. 24–37, 1997.https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7295

[35] X. B. Li, J. H. Liu, Y. L. Wang, L. Zeng, Z. H. Peng, G. H. Liu, Q. S. Zhou, and T. G. Qi, “Phase transformation of sodium hydrate alumino-silicate in alumina sintering process,” *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, vol. 28, no. 6, pp. 1225–1232, 2018.http://dx.doi.org/10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.06.18